

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-178623

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01
B41J 2/21

(21)Application number : 2000-380229

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 14.12.2000

(72)Inventor : ASATAKE ATSUSHI
SUZUKI SHINICHI
KAGA MAKOTO
OYA HIDENOBU
KIDA SHUJI

(54) INK JET IMAGE RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR FORMING INK JET IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet image recording medium having excellent image quality and image preservability and particularly excellent graininess, and a method for forming the ink jet image.

SOLUTION: The ink jet image recording medium comprises a porous layer containing inorganic fine particles on a support, and a porous layer containing thermoplastic resin particles in its upper layer. The method for forming the ink jet image comprises the steps of discharging a water base ink containing water, ink solvent and pigment from an ink jet head; adhering the pigment to a surface of the ink jet image recording medium; then heating and pressurizing the surface of the ink jet image recording medium in which the pigment is adhered to the surface. The method further comprises the step of increasing absolute values of a lightness and a saturation or one or both of them of the ink jet image before or after the heating and the pressurizing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-178623

(P2002-178623A)

(43)公開日 平成14年6月26日(2002.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

A 2 C 0 5 6

B 2 H 0 8 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

2/21

1 0 1 Z

1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 16 頁)

(21)出願番号

特願2000-380229(P2000-380229)

(22)出願日

平成12年12月14日(2000.12.14)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 朝武 敦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 鈴木 眞一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 加賀 誠

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット画像記録媒体およびインクジェット画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 画質及び画像保存性及に優れ、且つ、特に粒状性に優れたインクジェット画像記録媒体およびインクジェット画像形成方法の提供。

【解決手段】 支持体上に無機微粒子を含有する多孔質層およびその上層に熱可塑性樹脂粒子を含有する多孔質層を有するインクジェット画像記録媒体であり、水、インク溶剤および顔料を有する水性インクをインクジェットヘッドより吐出させ、顔料をインクジェット画像記録媒体表面に付着させた後、顔料が表面に付着した該インクジェット画像記録媒体表面を加熱および加圧処理してインクジェット画像を形成する際に、加熱および加圧処理前後でインクジェット画像の明度および彩度の一方あるいは双方の絶対値が増大することを特徴とするインクジェット画像記録媒体。

(2)

1.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に無機微粒子を含有する多孔質層およびその上層に熱可塑性樹脂粒子を含有する多孔質層を有するインクジェット画像記録媒体であり、水、インク溶剤および顔料を有する水性インクをインクジェットヘッドより吐出させ、顔料をインクジェット画像記録媒体表面に付着させた後、顔料が表面に付着した該インクジェット画像記録媒体表面を加熱および加圧処理してインクジェット画像を形成する際に、加熱および加圧処理前後でインクジェット画像の明度および彩度の一方あるいは双方の絶対値が増大することを特徴とするインクジェット画像記録媒体。

【請求項2】 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が10以上であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット画像記録媒体。

【請求項3】 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が15～50であることを特徴とする請求項2記載のインクジェット画像記録媒体。

【請求項4】 支持体上に無機微粒子を含有する多孔質層およびその上層に熱可塑性樹脂粒子を含有する多孔質層を有するインクジェット画像記録媒体であり、水、インク溶剤および顔料を有する水性インクをインクジェットヘッドより吐出させ、顔料をインクジェット画像記録媒体表面に付着させた後、顔料が表面に付着した該インクジェット画像記録媒体表面を加熱および加圧処理してインクジェット画像を形成する際に、加熱および加圧処理前後でインクジェット画像の明度および彩度の一方あるいは双方の絶対値が増大することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【請求項5】 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が10以上であることを特徴とする請求項4記載のインクジェット画像形成方法。

【請求項6】 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が15～50であることを特徴とする請求項5記載のインクジェット画像記録媒体。

【請求項7】 前記各色の一種以上が少なくとも二つの濃度の異なる同色の水性インクセットを用いることを特徴とする請求項4、5または6記載のインクジェット画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット画像記録媒体（以下、画像記録媒体、記録媒体、記録用紙ともいう）及びインクジェット画像形成方法（以下、画像記録方法ともいう）に関する。更に詳しくは顔料が表面に付着した該記録媒体を加熱および加圧してインクジェット画像を形成した際に、特に粒状性の改良されたインクジェット画像記録媒体及びインクジェット画像形成方法に関する。

【0002】

2.

【従来の技術】インクジェット記録方法は比較的簡単な装置で高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。広範囲の分野でインクジェット記録方式を採用したプリンタが製造されており、またその使用用途に応じてインクや記録媒体の種類も多岐に及んでいる。

【0003】近年、風景画、ポートレート等、高い画質を要求される画像の形成を目的とした、いわゆる写真画質にせまるインクジェットプリンタやインク・記録媒体を用いた画像形成方法が開発されている。これらの画像形成方法により形成されるインクジェット画像は画質に非常に優れ、従来のハロゲン化銀写真感光材料を用いる画像形成方法により形成される画像と同等あるいはそれ以上の画質に至っている。

【0004】しかしながらこれらのインクジェット画像形成方法においては染料インクを用いており、耐光性やにじみ等の画像保存性においては、未だにハロゲン化銀写真感光材料により形成された画像の保存性には遠く及ばない欠点を有していた。

【0005】これらの画像保存性を改良するため、保存性に優れる顔料を着色剤として用いる顔料インクが開発されている。

【0006】しかしこの顔料インクを用いてインクジェット画像を形成する場合、前記の耐光性やにじみに優れるものの、画質・耐擦過性・耐水性において劣る欠点を有していた。

【0007】一方、近年、シリカやアルミナなどの無機微粒子とバインダーとして少量の水溶性高分子とを組み合わせ、多孔質層を形成させたインクジェット画像記録媒体が開発されている。本記録媒体においては、層内部に大きな空隙部分を有しているため、インクがその空隙部分に毛細管現象により急速に吸収されること、多量のインクを内部の空隙部分に保持することができること、の二点の特徴を有する。これにより乾燥性に優れ、また急速にインクが吸収されることからドット形状が真円に近い状態に保たれ、画像の鮮明さに優れるという長所を生み出す。さらに防水性の支持体と組み合わせることにより、良好な光沢性を与えることができる。

【0008】この無機微粒子を含有し多孔質層が形成されているインクジェット画像記録媒体と前述の顔料インクとを組み合わせた場合、空隙孔の孔径が顔料粒子よりも小さいため、顔料粒子は内部に浸透することができず媒体表面に固着して画像を形成するため、画像の耐擦過性や耐水性は一層劣ってしまう。

【0009】また、顔料粒子の表面反射が、顔料粒子の存在しない未印字部と較べ大きく異なるため、金属光沢を生み出すいわゆるブロンジング現象を発生させ、光沢性が画像の部分によって異なるという画像の均一性を大きく損ない、画質を大きく低下させてしまう。

【0010】この欠点を解消するため、種々の顔料粒子

(3)

3

を固定化・定着する方法が考案されている。例えば顔料インク中に他の高分子定着剤を含有させ、インクが記録媒体表面に着弾した段階で高分子が顔料を定着する方法が考案されている。しかしインク安定性を大きく損なうこと、定着が完全ではない等の欠点を有し、さらに印字部分と未印字部分との光沢性・ブロンジングの均一性を解消するには至っていない。

【0011】一方、記録媒体にこの顔料定着機能を付与させる方法も考案されている。これは記録媒体の最上部に熱可塑性樹脂粒子から形成される多孔質層を設け、印字後、加熱および加圧処理を行うことで樹脂粒子層を軟化させ、顔料粒子を固着・定着させてしまおうというものである。

【0012】例えば特開平11-192775号公報には、熱可塑性樹脂粒子から形成される多孔質層の細孔直径分布とインク中の顔料粒子の粒子径分布の重なる割合を、0.1～10%とすることを特徴とするインクジェット画像形成方法が提案されている。両者の分布を前記の割合とすることで、顔料粒子が適度に熱可塑性樹脂粒子から形成される多孔質層の内部に入り込み、この状態で加熱および加圧処理することにより、顔料粒子と樹脂成分とが強固に結合し、耐擦過性と耐水性に優れた画像を得ることができると報告されている。

【0013】また特開2000-158803号公報には、支持体上にインク受容層を有し、その上層に平均粒子径が1 μ m以上の熱可塑性樹脂粒子からなることを特徴とする顔料インク用インクジェット記録シートが提案されている。熱可塑性樹脂粒子の大きさを1 μ m以上とすることで、インク中の顔料粒子が十分に透過できる空隙孔が形成される。インク中の顔料粒子は、この空隙孔を透過し熱可塑性樹脂粒子から形成される多孔質層の内部に存在する。この状態で加熱および加圧処理することにより、耐水性、耐光性および光沢性を同時に満足させることができると報告されている。

【0014】これらの方法は、いずれもインク中の顔料粒子を熱可塑性樹脂粒子から形成される多孔質層の内部に顔料粒子を取り込み、次いで加熱および加圧処理により熱可塑性樹脂粒子を溶融・成膜させるため、顔料粒子を樹脂が覆った形で画像を形成する。このため前記の、耐水性・耐擦過性・ブロンジングといった、顔料インク特有の欠点を大きく改良できる長所を有する。

【0015】しかしながら、本発明者らがこれらの方法について検討を加えたところ、新たに以下の欠点が明らかとなった。すなわち、粒状性、特にハイライト部分の粒状性が劣化してしまうという欠点を有することが明らかとなった。特に人間の肌色の再現性が強く要求される、ポートレート等の写真代替を意識したインクジェット画像においては、致命的な欠陥となってしまう。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようと

4

する課題は、画質及び画像保存性に優れたインクジェット画像記録媒体およびインクジェット画像形成方法を提供することにある、且つ、特に粒状性に優れたインクジェット画像記録媒体およびインクジェット画像形成方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0018】1. 支持体上に無機微粒子を含有する多孔質層およびその上層に熱可塑性樹脂粒子を含有する多孔質層を有するインクジェット画像記録媒体であり、水、インク溶剤および顔料を有する水性インクをインクジェットヘッドより吐出させ、顔料をインクジェット画像記録媒体表面に付着させた後、顔料が表面に付着したインクジェット画像記録媒体表面を加熱および加圧処理してインクジェット画像を形成する際に、加熱および加圧処理前後でインクジェット画像の明度および彩度的一方あるいは双方の絶対値が増大することを特徴とするインクジェット画像記録媒体。

【0019】2. 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が10以上であることを特徴とする前記1記載のインクジェット画像記録媒体。

【0020】3. 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が15～50であることを特徴とする前記2記載のインクジェット画像記録媒体。

【0021】4. 支持体上に無機微粒子を含有する多孔質層およびその上層に熱可塑性樹脂粒子を含有する多孔質層を有するインクジェット画像記録媒体であり、水、インク溶剤および顔料を有する水性インクをインクジェットヘッドより吐出させ、顔料をインクジェット画像記録媒体表面に付着させた後、顔料が表面に付着した該インクジェット画像記録媒体表面を加熱および加圧処理してインクジェット画像を形成する際に、加熱および加圧処理前後でインクジェット画像の明度および彩度的一方あるいは双方の絶対値が増大することを特徴とするインクジェット画像形成方法。

【0022】5. 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が10以上であることを特徴とする請求項4記載のインクジェット画像形成方法。

【0023】6. 黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の総計が15～50であることを特徴とする前記5記載のインクジェット画像記録媒体。

【0024】7. 前記各色の一色以上が少なくとも二つの濃度の異なる同色の水性インクセットを用いることを特徴とする請求項4、5または6記載のインクジェット画像形成方法。

【0025】即ち、本発明者らは上記の諸問題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、上記に示すインクジェット記録媒体及び画像形成方法により目的達成できることを見いだした。

50

(4)

5

【0026】また、前記の通り、過去に提案されていた方法では耐水性やブロンジング等の欠点は改良できるものの、ハイライト部分の粒状性に劣る、といった欠点を有している。その要因については明らかではないが、顔料粒子が溶融した樹脂に覆われた形で存在することで、顔料粒子とその周囲との屈折率の違いが拡大され、ハイライト部分の粒状性が劣化すると推定されている。

【0027】また、本発明者らが鋭意検討を加えたところ、顔料インクを印字した後の色再現域と、それに続く加熱および加圧処理後の色再現域を比較した際、その色再現域が拡大するインクジェット画像記録媒体において、粒状性劣化が解消できることを見いだした。

【0028】顔料インクにおいては顔料粒子が記録媒体上において凝集して存在する。そのため光透過率に劣り、下部に存在する顔料粒子の光吸収を妨げ、色再現性に劣ってしまうことが一般的である。

【0029】本発明において加熱および加圧処理の前後で色再現域が拡大する機構は未だ明らかとなっていないが、加熱および加圧処理により顔料粒子の凝集状態が溶融した熱可塑性樹脂によりほぐされ、より小さな凝集状態となるため透明性が増大し、そのため色再現域が拡大するものと推定した。ここで驚くべきことに、本発明者らが鋭意研究したところ、色再現域が拡大すると同時に粒状性も改良されていることを見いだした。

【0030】その理由についても未だ明らかとはなっていないが、顔料粒子が熱可塑性樹脂粒子により、より小さな凝集状態にされることで、顔料粒子とその周囲との屈折率の差が軽減され、結果として粒状性が目立たなくなるものと推定している。

【0031】以下に本発明について詳細に説明する。本発明は、インク溶媒保持能を有する空隙から成る多孔質層が形成されていることを特徴としており、該多孔質層は、主に親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集により形成されるものである。

【0032】従来より、皮膜中に空隙を形成する方法は種々知られており、例えば、二種以上のポリマーを含有する均一な塗布液を支持体上に塗布し、乾燥過程でこれらのポリマーを互いに相分離させて空隙を形成する方法、固体微粒子、親水性または疎水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、乾燥後に、インクジェット記録用紙を水或いは適当な有機溶媒を含有する液に浸漬して固体微粒子を溶解させて空隙を作製する方法、皮膜形成時に発泡する性質を有する化合物を含有する塗布液を塗布後、乾燥過程でこの化合物を発泡させて皮膜中に空隙を形成する方法、多孔質固体微粒子と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し、多孔質微粒子中や微粒子間に空隙を形成する方法、親水性バインダーに対して通常等量以上（好ましくは1.0倍以上）の容積を有する固体微粒子及びまたは微粒子油滴と親水性バインダーを含有する塗布液を支持体上に塗布し

6

て固体微粒子の間に空隙を作製する方法等が知られているが、本発明においては、空隙層に、平均粒径が100nm以下の各種無機固体微粒子を含有させることによって形成されることが好ましい。

【0033】上記の目的で使用される無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。

【0034】無機微粒子（以下、単に微粒子、粒子ともいう）の平均粒径は、粒子そのものあるいは空隙層の断面や表面に現れた粒子を電子顕微鏡で観察し、1,000個の任意の粒子の粒径を求めてその単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒子の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定したときの直径で表したものである。

【0035】濃度の高い画像、鮮明な画像及び低コストでの製造を得る観点からすると、固体微粒子としてはシリカ、アルミナまたはアルミナ水和物から選ばれた固体微粒子を用いることが好ましく、シリカがより好ましい。

【0036】シリカとしては、例えば、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ又は気相法で合成されたシリカ等が好ましく用いられるが、本発明において特に好ましく用いられる微粒子シリカとしては、コロイダルシリカまたは気相法で合成された微粒子シリカが好ましく、中でも気相法により合成された微粒子シリカは高い空隙率が得られるだけでなく、染料を固定化する目的で用いられるカチオン性ポリマーに添加したときに粗大凝集体が形成されにくいので好ましい。また、アルミナまたはアルミナ水和物は、結晶性であっても非晶質であってもよく、また不定形粒子、球状粒子、針状粒子など任意の形状のものを使用することができる。

【0037】本発明の微粒子は、カチオン性ポリマーと混合する前の微粒子分散液が一次粒子まで分散された状態であるのが好ましい。

【0038】本発明の効果をj得るためには、支持体上の無機微粒子は、その粒径が100nm以下であることが好ましい。例えば、上記気相法微粒子シリカの場合、一次粒子の状態で分散された無機微粒子の一次粒子の平均粒径（塗設前の分散液状態での粒径）は、100nm以下のものが好ましく、より好ましくは4~50nm、最も好ましくは4~20nmである。

【0039】最も好ましく用いられる、一次粒子の平均

(5)

7

粒径が4～20 nmである気相法により合成されたシリカとしては、例えば、日本アエロジル社のアエロジル等が市販されている。この気相法微粒子シリカは、水中に例えば、三田村理研工業株式会社製のジェットストリームインダクターミキサーなどにより容易に吸引分散することで比較的容易に一次粒子まで分散することが出来る。

【0040】本発明に好ましく用いられる親水性バインダーとしては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、
10 ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、デキストラン、デキストリン、カラーギーナン (κ 、 λ 等)、寒天、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は二種以上併用することも可能である。

【0041】本発明でより好ましく用いられる水溶性樹脂はポリビニルアルコールである。該ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性した
20 ポリビニルアルコール又はアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールである。

【0042】酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールは平均重合度が1,000以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が1,500～5,000のものが好ましく用いられる。

【0043】ケン化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。

【0044】カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号公報に記載されているような、第一～三級アミノ基や第四級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0045】カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー(2-アクリルアミド-2,2-ジメチルエチル)アンモニウムクロライド、トリメチルー(3-アクリルアミド-3,3-ジメチルプロピル)アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー2-メチルイミダゾール、N-(3-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、
40 ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー(2-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド、N-(1,1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド等が挙げられる。

【0046】カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して通

8

常0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。

【0047】アニオン変性ポリビニルアルコールは、例えば特開平1-206088号公報に記載されているようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、特開昭61-237681号公報および同63-307979号公報に記載されているビニルアルコールと水溶性基を有するビニル化合物との共重合体、特開平7-285265号公報に記載されている水溶性基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。

【0048】また、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開平7-9758号公報に記載されているようなポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-25795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げられる。

【0049】ポリビニルアルコールは重合度や変性の種類違いなど二種類以上を併用することもできる。

【0050】インク溶媒保持層に用いられる無機微粒子の添加量は、要求されるインク吸収容量、空隙層の空隙率、無機微粒子の種類、水溶性樹脂の種類に大きく依存するが、一般には記録用紙1m²当たり、通常5～30g、好ましくは10～25gである。

【0051】また、インク溶媒保持に用いられる無機微粒子と水溶性樹脂の比率は質量比で通常2:1～20:1であり、特に3:1～10:1であることが好ましい。

【0052】分子内に第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性の水溶性ポリマーはインクジェット記録用紙1m²当たり通常0.1～10g、好ましくは0.2～5gの範囲で用いられる。

【0053】本発明のインクジェット記録媒体は、光沢性に優れ、高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために、前記水溶性樹脂が硬膜剤により硬膜されていることが好ましい。

【0054】硬膜剤は、一般的には前記水溶性樹脂と反応し得る基を有する化合物あるいは水溶性樹脂が有する異なる基同士の間を促進するような化合物であり、水溶性樹脂の種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0055】硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤(ジグリシジルエチルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等)、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒド、グリオキサール等)、活性ハロゲン系硬膜剤(2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-ス-トリアジン等)、活性ビニル系化合

50

(6)

9

物(1, 3, 5-トリシアクリロイルヘキサヒドロ-
s-トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル
等)、ほう酸およびその塩、ほう砂、アルミ明礬等が挙
げられる。

【0056】特に好ましい水溶性樹脂としてポリビニル
アルコールおよびまたはカチオン変性ポリビニルアルコ
ールを使用する場合には、ほう酸およびその塩又はエポ
キシ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好まし
い。

【0057】最も好ましくはほう酸およびその塩から選
ばれる硬膜剤である。本発明で、ほう酸またはその塩と
しては、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩
のことを示し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メ
タほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸およびそれら
の塩が含まれる。

【0058】上記硬膜剤の使用量は水溶性樹脂の種類、
硬膜剤の種類、無機微粒子の種類や水溶性樹脂に対する
比率等により変化するが、通常水溶性樹脂1g当たり5
~500mg、好ましくは10~300mgである。

【0059】上記硬膜剤は、インク溶媒保持形成用水溶
性塗布液を塗布する際に、該塗布液中に添加してもよ
く、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してあ
る支持体上に、インク溶媒保持形成用水溶性塗布液を塗
布しても良い。また、インク溶媒保持形成用水溶性塗布
液(硬膜剤非含有)を塗布・乾燥した後で硬膜剤溶液を
オーバーコートするなどして供給することができるが、
かれらの中で、好ましくは製造効率の観点から、インク
溶媒保持形成用水溶性塗布液中に硬膜剤を添加して塗布
する方法が好ましい。

【0060】本発明のインクジェット記録材媒体は、得
られる画像の耐水性を改良する目的で、カチオン性ポリ
マーを添加することもできる。用いられるカチオン性ポリ
マーは、特に限定なく使用可能であるが、特に好まし
いものは、質量平均分子量が2,000~100,000
のものである。

【0061】カチオン性ポリマーは、好ましくは第四級
アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好まし
くは第四級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重
合体または他の共重合し得る一又は二以上のモノマーと
の共重合体である。

【0062】空隙層において、空隙の総量(空隙容量)
は記録用紙1m²当たり20ml以上であることが好まし
い。空隙容量が20ml/m²未満の場合、印字時のイン
ク量が少ない場合には、インク吸収性は良好であるも
の、インク量が多くなるとインクが完全に吸収され
ず、画質を低下させたり、乾燥性の遅れを生じるなどの
問題が生じやすい。

【0063】空隙容量の上限は特に制限されないが、空
隙層の膜厚を通常70μm以下にすることが、ひび割れ
等の皮膜の物理特性を悪化させないために好ましい。

10

【0064】インク保持能を有する空隙層において、固
形分容量に対する空隙容量を空隙率という。本発明にお
いて、空隙率を50%以上にすることが、不必要に膜厚
を熱くさせないで空隙を効率的に形成できるので好まし
い。

【0065】本発明のインクジェット画像記録媒体に
は、前記の親水性バインダーと無機微粒子の軟凝集によ
りインク溶媒保持能を有する空隙から成る多孔質層の上
層に、熱可塑性樹脂粒子から成る多孔質層が形成される
ことを特徴としている。

【0066】本発明の熱可塑性樹脂粒子としては、例え
ば、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリス
チレン、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、ポリ塩
化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリ
エステル、ポリアミド、ポリエーテル及びこれらの共重
合体が挙げられる。

【0067】熱可塑性樹脂を選択するにあたり考慮すべ
き点は、例えばインク受容性、加熱および加圧による定
着後の光沢性及び画像堅牢性等がある。インク受容性に
ついては、熱可塑性樹脂粒子が小さい場合は、顔料イン
ク中の顔料粒子とインク溶媒の分離が遅くなり、実質的
な吸収速度の低下を招くことになる。

【0068】また、大きすぎる場合には、支持体上に塗
設する際に隣接する溶媒吸収層との接着性や、塗設乾燥
後の膜強度の点から好ましくない。このために好ましい
熱可塑性樹脂粒子径としては0.05~10μm、より
好ましくは0.1~5μmの範囲である。

【0069】また、熱可塑性樹脂粒子の選択の基準とし
ては、ガラス転移点T_gが挙げられる。T_gが極端に低
い場合は、例えば、記録材料製造時の塗布乾燥温度が既
にT_gより高く、インク溶媒が透過するための熱可塑性
樹脂粒子による空隙が消失してしまう。また、T_gが極
端に高い場合は、顔料インクによるインクジェット記録
後、溶融製膜するために高温での定着操作が必要とな
り、装置上の負荷及び支持体の熱安定性等が問題とな
る。熱可塑性樹脂粒子の好ましいT_gは50~150℃
である。

【0070】また、画像形成後、記録画像はその経時保
存による画質劣化をできるだけ抑制する必要がある。顔
料インクを用いた場合は、染料インクのような比較的短期
間での濃度低下や変色を気にする必要はないが、未印字
部の変色をできるだけ抑制する観点から、上記の種類の
熱可塑性樹脂粒子を選択する必要がある。

【0071】さらに本発明は上記の熱可塑性樹脂を含有
する層が形成されている記録媒体を用いて画像を記録し
た場合、画像記録後に記録媒体を加熱および加圧し、該
熱可塑性樹脂層を緻密化することを特徴としている。

【0072】加熱および加圧の手段としては、特に制限
はないが、温風を吹き付ける方法、赤外線で加熱する方
法、加熱および加圧ローラーを用いる方法、加熱板上に

(7)

11

圧着させる方法、等種々の方法が挙げられる。ここで加熱および加圧ローラーを用いる方法が、表面状態が最も均一に平滑化できるため光沢性が向上しやすく、また粒状性の向上にもつながり本発明の目的から好ましい。加熱および加圧により粒状性の向上につながる理由は不明であるが、前述のように、加熱と加圧の双方の効果により本発明の効果を最も発揮しやすいと推定している。

【0073】本発明においては、記録媒体の加熱および加圧処理の前後において、明度および彩度の一方あるいは双方の絶対値が増大し、結果として色再現域が拡大する。色再現域の大小は、例えば記録画像の各色の明度および彩度を加熱および加圧処理前後で計測しておき、そ

$$\text{式1: } \Delta E = \left((L^*A - L^*B)^2 + (a^*A - a^*B)^2 + (b^*A - b^*B)^2 \right)^{1/2} - \left((L^*WA - L^*WB)^2 + (a^*WA - a^*WB)^2 + (b^*WA - b^*WB)^2 \right)^{1/2}$$

ここで L^*B 、 a^*B 、 b^*B はそれぞれ加熱および加圧前の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表し、 L^*A 、 a^*A 、 b^*A はそれぞれ加熱および加圧後の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表す。ここで L^* 値、 a^* 値、 b^* 値は、黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色のベタ画像の値を用いることとする。

【0076】黄、マゼンタ、シアン各色については、黄、マゼンタ、シアン各色インクを100%出力したパッチにおいて測定し、青、緑、赤各色については、それぞれマゼンタとシアンの1:1混合色、黄とシアンの1:1混合色、黄とマゼンタの1:1混合色を100%出力したパッチにおいて測定する。

【0077】また L^*WB 、 a^*WB 、 b^*WB は未印字部分（白地部分）における、それぞれ加熱および加圧前の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表し、 L^*WA 、 a^*WA 、 b^*WA は未印字部分（白地部分）における、それぞれ加熱および加圧後の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表す。

【0078】式1において $\left((L^*A - L^*B)^2 + (a^*A - a^*B)^2 + (b^*A - b^*B)^2 \right)^{1/2}$ は着色部の色度の変化を表し、 $\left((L^*WA - L^*WB)^2 + (a^*WA - a^*WB)^2 + (b^*WA - b^*WB)^2 \right)^{1/2}$ は背景部分の色度の変化を表す。記録媒体においては加熱および加圧により媒体自身が着色することがあり、その影響をうち消すために、本発明における ΔE の定義においては背景部分の色度の変化を差し引いている。

【0079】 ΔE が10未満では粒状性の向上は小さすぎ本発明の効果を与えなく、 ΔE が15以上の場合において特に好ましい粒状性を与える。一方、 ΔE が50を越えてしまうと、本来意図した色とは異なってしまうため、画質が劣化し好ましくない。

【0080】本発明に用いる支持体としては、従来からインクジェット記録媒体に用いられている支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙およびキャストコート紙などの紙支持体、プラスチック支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、これらを張り合わせた複合支持体を用いることができる。

12

の前後の値を比較することで論ずることができる。例えばCIE LAB-L a bの値のうち、 L^ の値を明度として、 a^* と b^* の値を彩度として用いることができる。色再現域が拡大するためには、これらの値の絶対値が、加熱および加圧前後で増大することが必要である。

【0074】一般的にこれらの明度および彩度を用い、色再現域の大小を論ずる場合、 ΔE と言う値が用いられる。本発明においては、以下の式1で表される黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色の ΔE の値の総計が、10以上であることが好ましく、15~50の範囲にあることがよりに好ましい。

【0075】

【0081】上記支持体と空隙層の接着強度を大きくする等の目的で、空隙層の塗布に先立って、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明の記録用紙は必ずしも無色である必要はなく、着色された記録用紙であってもよい。

【0082】本発明のインクジェット記録用紙では原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られるために特に好ましい。そのようなポリエチレンでラミネートした紙支持体について以下に説明する。

【0083】紙支持体に用いられる原紙は木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよびまたはLDPの比率は通常10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0084】上記パルプには不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプ又は亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0085】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、四級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することが出来る。

【0086】抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200~500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分の質量%と42メッシュ残分の質量%との和が

(8)

13

30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0087】原紙の坪量は、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 μ mが好ましい。

【0088】原紙は抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることも出来る。原紙密度は0.7～1.2g/m²(JIS-P-8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0089】原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

【0090】原紙のpHは、JIS-P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0091】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)および/または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することが出来る。

【0092】特に、空隙層側のポリエチレン層は写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して通常3～20質量%、好ましくは4～13質量%である。

【0093】ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に熔融押し出してコーティングする際にいわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成した物も本発明で使用できる。

【0094】原紙の表裏のポリエチレンの使用量は空隙層やバック層を設けた後で低湿および高湿下でのカールを最適化するように選択されるが、通常空隙層側のポリエチレン層が20～40 μ m、バック層側が10～30 μ mの範囲である。

【0095】更に上記ポリエチレンで被覆紙支持体は以下の特性を有していることが好ましい。

【0096】1. 引っ張り強さ：JIS-P-8113で規定される強度で縦方向が2～30kg、横方向が1～20kgであることが好ましい

2. 引き裂き強度はJIS-P-8116による規定方法で縦方向が10～200g、横方向が20～200gが好ましい

3. 圧縮弾性率 \geq 98.1MPa

4. 表面ベック平滑度：JIS-P-8119に規定される条件で20秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

5. 表面粗さ：JIS-B-0601に規定された表面

14

粗さが、基準長さ2.5mm当たり最大高さは10 μ m以下であることが好ましい

6. 不透明度：JIS-P-8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85～98%が好ましい

7. 白さ：JIS-Z-8729で規定されるL*、a*、b*がL*=80～95、a*= -3 ～ $+5$ 、b*= -6 ～ $+2$ であることが好ましい

8. 表面光沢度：JIS-Z-8741に規定される60度鏡面光沢度が10～95%であることが好ましい

9. クラーク剛直度：記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50～300cm²/100である支持体が好ましい

10. 中紙の含水率：中紙に対して通常2～100質量%、好ましくは2～6質量%である。

【0097】本発明の記録媒体の空隙層、下引き層など必要に応じて適宜設けられる各種の親水性層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、各層を構成する塗布液を支持体上に塗設して乾燥して得られる。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を一回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

【0098】塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号明細書のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0099】本発明においては、水、インク溶剤および顔料を有する水性インクが用いられる。

【0100】ここでインク溶剤として、下記一般式

(1)で表される化合物を用いることが好ましい。

一般式(1)

A-B

式中、Aは親水性置換基を含む基を表し、Bは疎水性基を表す。

【0101】ここでAで表される基は、親水性置換基を含む基であり、親水性置換基としてはヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸基、2-ケト-1-ピロリジニル基等が挙げられる。中でもヒドロキシ基が好ましい。

【0102】Bは疎水性基を表し、好ましくは炭素原子数3～10の脂肪族あるいは芳香族炭化水素基である。さらにBは炭素原子数4～8の脂肪族基であることが好ましい。

【0103】前記一般式(1)で表される化合物は一般的な界面活性剤と類似の構造を有している。一般的な界面活性剤は水溶液中で、低濃度でミセルを形成する特徴を示す。

【0104】一般式(1)で表される化合物は、このよ

(9)

15

うなミセル形成能力を有していないことが好ましい。これはミセル形成能を有する場合、分子間の相互作用が強いため、1%を超え濃度が上昇すると、インクの粘度を著しく増加させてしまう欠点があるためである。

【0105】前記一般式(1)で示される化合物のうち、好ましい例としては、例えば多価アルコールエーテル誘導体および炭素原子数4~8の脂肪族1, 2-ジオールが挙げられ、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール、あるいは1, 2-ペンタンジオールから選ばれる化合物であることがより好ましい。さらに好ましくはトリエチレングリコールモノブチルエーテルあるいは1, 2-ヘキサンジオールである。

【0106】本発明のインク溶剤としては水溶性の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等)、多価アルコールエーテル類(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル等)、アミン類(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン等)、アミド類(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミ

16

ド、N, N-ジメチルアセトアミド等)、複素環類(例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等)、スルホキシド類(例えば、ジメチルスルホキシド等)、スルホン類(例えば、スルホラン等)、スルホン酸塩類(例えば1-ブタンスルホン酸ナトリウム塩等)、尿素、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0107】本発明において用いられるインク溶剤は、前記一般式(1)で表される化合物を、インク溶剤の50%以上を用いることがデキャップ耐性やドット径を拡大させて画質を向上させるために好ましい。インク溶剤量を増加すればデキャップ耐性を向上することができ、インク溶剤のインク中における構成比率を45%よりも大きくすることで実用上の問題を減少することができ、ただしドット径を拡大させて画質を向上させるためには、一般式(1)で表されるインク溶剤を含有させることが必要である。

【0108】これらのインク溶剤は単独で用いても、また併用して用いても良い。本発明において、顔料の分散安定性を向上するため、水性インクは界面活性剤を含有することが好ましい。

【0109】本発明の水性インクに好ましく使用される界面活性剤としては、ジアルキルスルホホク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪酸塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

【0110】本発明の顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

【0111】具体的な有機顔料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、

- C. I. ピグメントレッド2、
- C. I. ピグメントレッド3、
- C. I. ピグメントレッド5、
- C. I. ピグメントレッド6、
- C. I. ピグメントレッド7、

(10)

17

C. I. ピグメントレッド15、
 C. I. ピグメントレッド16、
 C. I. ピグメントレッド48:1、
 C. I. ピグメントレッド53:1、
 C. I. ピグメントレッド57:1、
 C. I. ピグメントレッド122、
 C. I. ピグメントレッド123、
 C. I. ピグメントレッド139、
 C. I. ピグメントレッド144、
 C. I. ピグメントレッド149、
 C. I. ピグメントレッド166、
 C. I. ピグメントレッド177、
 C. I. ピグメントレッド178、
 C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0112】オレンジまたはイエロー用の顔料としては、

C. I. ピグメントオレンジ31、
 C. I. ピグメントオレンジ43、
 C. I. ピグメントイエロー12、
 C. I. ピグメントイエロー13、
 C. I. ピグメントイエロー14、
 C. I. ピグメントイエロー15、
 C. I. ピグメントイエロー17、
 C. I. ピグメントイエロー93、
 C. I. ピグメントイエロー94、
 C. I. ピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0113】グリーンまたはシアン用の顔料としては、

C. I. ピグメントブルー15、
 C. I. ピグメントブルー15:2、
 C. I. ピグメントブルー15:3、
 C. I. ピグメントブルー16、
 C. I. ピグメントブルー60、
 C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0114】本発明の水溶性インクに用いられる顔料の含有量は、インク全質量に対して、1~10質量%であるのが好ましい。

【0115】本発明において、好ましくは少なくとも一色以上において、少なくとも二つの濃度の異なる同色水性インクから構成されるインクジェット画像記録液インクセットを用いることが望ましい。二色以上において、少なくとも二つの濃度の異なる同色水性インクから構成される水性インクセットを用いることがより好ましく、三色以上においてすくなくとも二つの濃度の異なる同色水性インクから構成される水性インクセットを用いることがさらに好ましい。

【0116】これは低濃度の水性インクをもちいることで、粒状感を減少させ、いわゆる「ざらつき」のない高画質画像を形成することが可能となるからである。ただし顔料インクを用いた場合、単純に低濃度の水性インクを公知の記録媒体と組み合わせても粒状感の改善は未だ

18

不十分であり、前述の加熱および加圧処理前後で該画像の色再現域が拡大する記録媒体と組み合わせることにより、十分な粒状性が得られることを本発明者等は見いだした。

【0117】これは前述の通り顔料粒子が熱可塑性樹脂粒子によりより小さな凝集状態にされることで、顔料粒子とその周囲との屈折率の差が軽減され、結果として粒状性が目立たなくなるものと推定している。

【0118】ここで人間の視感度の高いマゼンタインクあるいはシアンインクにおいて濃度の異なる少なくとも二つの水性インクを用いることが好ましい。

【0119】この濃度が異なる水性インクセットの濃度比は任意な値として良いが、滑らかな階調再現を行うためには、高濃度インクと低濃度インクとの比〔(低濃度インクの濃度) ÷ (高濃度インクの濃度)〕は、0.1~1.0の間にあることが好ましく、0.2~0.5の間にあることがさらに好ましく、0.25~0.4の間にあることが特に好ましい。

【0120】本発明においては必要に応じて顔料分散剤を使用してもよく、使用できる顔料分散剤としては、例えば高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノキシド等の活性剤、あるいはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれた2種以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体およびこれらの塩をあげることができる。

【0121】顔料の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等各種を用いることができる。

【0122】本発明の顔料分散体の粗粒分を除去する目的で遠心分離装置を使用すること、フィルターを使用することも好ましく用いられる。

【0123】本発明のインクに使用する顔料分散体の平均粒径は10nm~200nmであることが好ましく、10nm~150nmがより好ましく10nm~100nm以下がさらに好ましい。

【0124】顔料分散体の平均粒径が200nmを越えると光沢メディアに記録した画像では光沢感の劣化が起こり、トランスペアレncyメディアに記録した画像では著しい透明感の劣化が起こる。また、顔料分散体の平

(11)

19

均粒径が10nm未満になると顔料分散体の安定性が悪くなりやすく、インクの保存安定性が劣化しやすくなる。

【0125】顔料分散体の粒径測定は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機器により求めることが出来る。また、透過型電子顕微鏡による粒子像撮影を少なくとも100粒子以上に対して行い、この像をImage-Pro (メディアサイバネティクス製)等の画像解析ソフトを用いて統計的処理を行うことによっても求めることが可能である。

【0126】本発明の水性インクは、ラテックスを含有しても良い。ラテックスとは媒質中に分散状態にあるポリマー粒子のことを指す。ポリマーの種類の例としてはスチレン-ブタジエン共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン、シリコン-アクリル共重合体およびアクリル変性フッ素樹脂等があるが、なかでもアクリル酸エステル、ポリウレタンおよびシリコン-アクリル共重合体が好ましい。

【0127】ラテックスの製造に用いられる乳化剤としては低分子量の界面活性剤が用いられるのが一般的であるが、なかには高分子量の界面活性剤(例えば可溶化基がポリマーにグラフト結合しているタイプや可溶化基を持つ部分と不溶性の部分とを連結させたブロックポリマーのタイプ等がある)を乳化剤として用いたり、あるいは可溶化基をラテックスの中心ポリマーに直接結合させることにより乳化剤を用いずに分散されているラテックスも存在する。

【0128】この乳化剤に高分子量の界面活性剤を用いるラテックスおよび乳化剤を使用しないラテックスはソープフリーラテックスと呼ばれている。本発明に使用するラテックスとしては乳化剤の種類、形態を問わないが、インクの保存安定性に優れるソープフリーラテックスを用いることがより好ましい。

【0129】また、最近では中心ポリマーが均一であるラテックス以外にポリマー粒子の中心部と外縁部で組成を異にしたコア・シェルタイプのラテックスも存在するが、このタイプのラテックスも好ましく用いることができる。

【0130】本発明におけるラテックスの平均粒径は150nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。

【0131】ラテックスの平均粒子径は光散乱法式やレーザードップラー法式を用いた市販の測定装置を使用して簡便に計測することが可能である。

【0132】本発明におけるラテックスの固形分添加量はインクの全質量に対して0.1質量%~10質量%であり、0.3質量%~5質量%であることが特に好ましい。

【0133】添加量0.1質量%未満では耐水性に関し

20

て十分な効果を発揮することが難しく、また10質量%を越えると経時でインク粘度の上昇や顔料分散粒径の増大が起こりやすいなどインク保存性の点で問題が生じることが多い。

【0134】本発明においては電気伝導度調節剤を用いることもでき、例えば塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどの無機塩や、トリエタノールアミン等の水性アミン等が挙げられる。

【0135】本発明におけるインクにはこの他に防腐剤、防霉剤、粘度調整剤等を必要に応じて含有しても良い。

【0136】本発明のインクジェット記録画像形成方法で使用するインクジェットヘッドはオンデマンド方式でもコンティニューアス方式でも構わない。また吐出方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャビティ型、ダブルキャビティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(登録商標)型等)、静電吸引方式(例えば、電界制御型、スリットジェット型等)及び放電方式(例えば、スパークジェット型等)などを具体的な例として挙げることができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。中でも電気-機械変換方式が好ましい。

【0137】インクを吐出するヘッドのノズル数については、画像形成時間の観点から、多い方が好ましい。特にヘッドのノズル数が128未満の場合、画像形成時間が長くなりすぎてしまい好ましくない。さらに1ドットあたりの吸収時間が長いため、1ドットあたりのドット径が広がりきらず、かえって粒状性が劣化してしまう欠点が見られる。

【0138】一方、ヘッドのノズル数が2048を超えると、インク吐出に比べインク吸収が追いつかず、隣り合ったインク液滴が吸収される前に混じり合ってしまう、色混じりを生じてしまう。

【0139】また、生じない場合でも、隣り合ったインク液滴の吸収の間に相互作用が生じてインク吸収が遅くなり、吸収媒体表面で着色剤が固化・定着されるため、表面状態が荒れてしまい、光沢が低下しやすくなってしまふ。

【0140】その結果、粒状性の劣化につながってしまう。このためインクを吐出するヘッドのノズル数としては128~2048の間が好ましい。

【0141】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中では(%)は特に断りのない限り質量%を示す。

【0142】実施例1

50

(12)

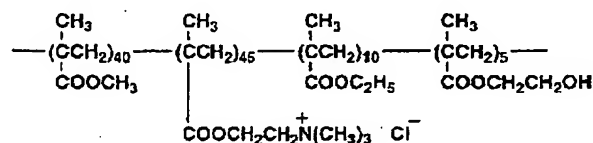
21

1. インクジェット画像記録媒体-1の作製

〈シリカ分散液-1の調製〉1次粒子の平均粒径が約0.012 μ mの気相法シリカ(株式会社トクヤマ製: QS-20)125kgを、三田村理研工業株式会社製のジェットストリーム・インダクターミキサーTDSを用いて、硝酸でpH=2.5に調整した620Lの純水中に室温で吸引分散した後、全量を694Lに純水で仕上げた。

【0143】〈シリカ分散液-2の調製〉カチオン性ポ*

P-1



【0145】この混合液を三和工業株式会社製高圧ホモジナイザーで分散し、全量を純水で97Lに仕上げてシリカ分散液-2を調製した。

【0146】〈シリカ塗布液の調製〉ついで上記のようにして得られたシリカ分散液-2を使用して、下記のシリカ塗布液を調製した。

【0147】シリカ分散液-2の600mlに40℃で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

【0148】(1) ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製: PVA203)の10%水溶液: 6ml

(2) ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製: PVA235)の7%水溶液: 185ml

(3) 純水で全量を1000mlに仕上げる。

【0149】〈熱可塑性樹脂粒子塗布液の調製〉ポリビニルアルコールを乳化剤として用いて乳化重合したスチレン-アクリル系ラテックスポリマー(Tg78℃、平均粒径250nm、固形分濃度40%)を、6%硝酸水溶液でpH4.7に調整し、熱可塑性樹脂粒子塗布液を調製した。

【0150】〈記録媒体の作製〉厚さ170g/m²の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙(インク受容層側のポリエチレン中の8質量%のアナターゼ型酸化チタン含有; インク受容層面側に0.05g/m²のゼラチン下引き層、反対側にTgが約80℃のラテックスポリマーをバック層0.2g/m²として有する)に、ポリエチレンコート紙側からシリカ塗布液、熱可塑性樹脂粒子塗布液を、湿潤膜厚がそれぞれ230 μ m、12 μ mに成るように同時塗布し、約7℃に一度冷却した後で20~65℃の風を吹き付けて乾燥し、インクジェット記録媒体-1を作製した。

*リマー(P-1)を1.14kg、エタノール2.2

L、n-プロパノール1.5Lを含有する水溶液(pH=2.3)18Lに、シリカ分散液-1の69.4Lを攪拌しながら添加し、ついで、ホウ酸260gとホウ砂230gを含有する水溶液7.0Lを添加し、消泡剤SN381(サンノブコ株式会社製)を1g添加した。

【0144】

【化1】

22

※【0151】2. インクジェット画像記録媒体-2の作製

インクジェット画像記録媒体-1の作製において、熱可塑性樹脂粒子塗布液を用いない以外は同様にして、インクジェット記録媒体-2を作製した。

【0152】3. インクジェット画像記録媒体-3の作製

インクジェット画像記録媒体-1の作製において、熱可塑性樹脂粒子としてケミパールW-700(三井化学製)を用いた以外は同様にして、インクジェット記録媒体-3を作製した。

【0153】4. インクジェット画像記録媒体-4の作製

インクジェット画像記録媒体-1の作製において、熱可塑性樹脂粒子として塩化ビニル系共重合体エマルジョンであるビニプラン602(日信化学製; Tg63℃、最低増膜温度130℃)を用いた以外は同様にして、インクジェット記録媒体-4を作製した。

【0154】5. インクジェット画像記録媒体-5の作製

インクジェット画像記録媒体-1の作製において、熱可塑性樹脂粒子として水系ポリエステル樹脂分散体(平均粒子径1.0 μ m、Tg57℃、最低増膜温度100℃)を用いた以外は同様にして、インクジェット記録媒体-5を作製した。

【0155】ここで得られたインクジェット画像記録媒体-1~5の表面を、走査型電子顕微鏡により観察したところ、インクジェット画像記録媒体-1~5のいずれにおいても空隙孔の存在が確認された。

【0156】

6. インクの調製

1) イエローインクの調製

〈イエロー顔料分散液〉

C. I. ピグメントイエロー128

デモールC(花王(株)製)

95g

65g

(13)

23
エチレングリコール
イオン交換水

24
100 g
120 g

これらを混合し、0.5 mmのジルコニアビーズを体積率で50%充填したサンドグラインダーを用いて分散し、イエロー顔料分散液を得た。得られた顔料分散物の*

*平均粒径は122 nmであった。
【0157】

〈イエローインク〉
イエロー顔料分散液
エチレングリコール
ジエチレングリコール
1, 2-ヘキサジオール
オルフィン1010 (日信化学製)
プロキセルGXL (ゼネカ社製)

100 g
240 g
150 g
50 g
5 g
0.2 g

これをイオン交換水で1000 gに仕上げ、十分に攪拌した後に、孔径1ミクロンのミリポアフィルター濾過機※

※を二度通過させ、イエローインクを得た。
【0158】

2) マゼンタ濃色インクの調製
〈マゼンタ顔料分散液の作製〉
C. I. ピグメントレッド122
ジョンクリル61 (アクリルステレン系樹脂、ジョンソン社製)
エチレングリコール
イオン交換水

105 g
60 g
100 g
130 g

これらを混合し、0.5 mmのジルコニアビーズを体積率で50%充填したサンドグラインダーを用いて分散し、マゼンタ顔料分散液を得た。得られた顔料分散物の★

★平均粒径は85 nmであった。尚、粒径測定はマルバーン社製ゼータサイザ1000により行った。
【0159】

〈マゼンタ濃色インクの作製〉
マゼンタ顔料分散液
エチレングリコール
ジエチレングリコール
1, 2-ヘキサジオール
ペレックスOT-P (花王(株)製)
プロキセルGXL (ゼネカ社製)

113 g
240 g
150 g
50 g
3 g
0.2 g

これをイオン交換水で1000 gに仕上げ、十分に攪拌した後に、孔径1ミクロンのミリポアフィルター濾過機☆

☆を二度通過させ、マゼンタ濃色インクを得た。
【0160】

3) マゼンタ淡色インクの調製
〈マゼンタ淡色インクの作製〉
マゼンタ顔料分散液
エチレングリコール
ジエチレングリコール
1, 2-ヘキサジオール
ペレックスOT-P (花王(株)製)
プロキセルGXL (ゼネカ社製)

28 g
240 g
170 g
50 g
3 g
0.2 g

これをイオン交換水で1000 gに仕上げ、十分に攪拌した後に、孔径1ミクロンのミリポアフィルター濾過◆

◆機を二度通過させ、マゼンタ淡色インクを得た。
【0161】

4) シアン濃色インクの調製
〈シアン顔料分散液〉
C. I. ピグメントブルー15:3
デモールC (花王(株)製)
ジエチレングリコール
イオン交換水

100 g
68 g
100 g
125 g

これらを混合し、0.5 mmのジルコニアビーズを体積率で50%充填したサンドグラインダーを用いて分散し、シアン顔料分散液を得た。得られた顔料分散物の平均粒径は105 nmであった。

(14)

25

【0162】

〈シアン濃色インク〉

シアン顔料分散液	98 g
エチレングリコール	240 g
ジエチレングリコール	150 g
1, 2-ヘキサンジオール	50 g
レベノールWX (花王 (株) 製)	3 g
プロキセルGXL (ゼネカ社製)	0.2 g

これをイオン交換水で1000gに仕上げ、十分に攪拌 *を二度通過させ、シアン濃色インクを得た。
 した後に、孔径1ミクロンのミリポアフィルター濾過機※10 【0163】

5) シアン淡色インクの調製

〈シアン淡色インク〉

シアン顔料分散液	24.5 g
エチレングリコール	240 g
ジエチレングリコール	170 g
1, 2-ヘキサンジオール	50 g
レベノールWX (花王 (株) 製)	3 g
プロキセルGXL (ゼネカ社製)	0.2 g

これをイオン交換水で1000gに仕上げ、十分に攪拌 ※を二度通過させ、シアン淡色インクを得た。
 した後に、孔径1ミクロンのミリポアフィルター濾過機※20 【0164】

6) ブラックインクの調製

〈ブラックインク〉

Hostfine Black T (クラリアント (株) 製、平均粒子径50 nm)	167 g
エチレングリコール	240 g
ジエチレングリコール	170 g
1, 2-ヘキサンジオール	50 g
レベノールWX (花王 (株) 製)	3 g
プロキセルGXL (ゼネカ社製)	0.2 g

これをイオン交換水で1000gに仕上げ、十分に攪拌
 した後に、孔径1ミクロンのミリポアフィルター濾過機
 を二度通過させ、ブラックインクを得た。

【0165】得られたインクを吐出ノズル数=256、
 ノズル径=25μm、吐出周波数=30kHzであるピ
 エゾ方式インクジェットヘッドを六機搭載したインクジ
 ェット試験機を用い、記録媒体-1~5上に1440×
 720dpi (dpiとは2.54cm当たりのドット
 の数を表す)の画素密度で画像を出力し、インクジェ
 ョット画像101~105を作製した。

【0166】なお、上記ノズルの駆動電圧を変化させ、
 液滴速度が8m/secとなるように調整した。この
 時、吐出されたインク液滴の量を測定したところ、6p
 lであった。

【0167】また低~中濃度部域では低濃度インクジェ
 ョット画像記録液を中心に、高濃度部域では高濃度のイン
 クジェット画像記録液を中心に出力するよう、駆動条件
 を設定した。さらにインク付与後、試料を直径30mm
 φの円柱状の鉄シリンダ (上ローラ) と、シリコンゴム
 ローラ (直径30mmφの下ローラ) が共に、テトラフ
 ロオロエチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合

26

30 体により被覆され、鉄シリンダ内にヒータを内蔵されて
 いる定着装置を用いて、線圧100N/cm、ニップ幅
 4.3mm、線速10mm/s、加熱温度110℃の条
 件で加熱及び加圧処理を行った。

【0168】なお、上記ピエゾ方式インクジェット試験
 機のヘッド1の構成は図1(a)のようになっている。
 またヘッド1のA-Aでの断面図を図1(b)に示す。

【0169】図1(a)では、説明のために5本の吐出
 ノズルを有するヘッド1を例示しているが、実施例では
 128本のノズルを有するヘッドを用いた。ピエゾ素子
 40 の変位によりインク液滴の吐出を行わせるピエゾ素子2
 が各吐出ノズルに対応してヘッド上に設けられている。
 また、ピエゾ素子に対して駆動信号や加熱用信号を供給
 するドライバIC3がインク流路 (インク溜まり) 上に
 配置されている。

【0170】また、ピエゾ素子近傍の吐出ノズル上にサ
 ーミスタ4が設けられていて、測温手段を備えてる。

【0171】また、上記インクのうちマゼンタ淡色イン
 クとシアン淡色インク以外の四色のインクを用い、吐出
 ノズル数=256、ノズル径=25μm、吐出周波数=
 30kHzであるピエゾ方式インクジェットヘッドを四

50

(15)

27

機搭載したインクジェット試験機により同様にして、記録媒体-1および5上にインクジェット画像106および107を作製した。さらに同様に加熱および加圧処理を行った。

【0172】ここで出力画像として、財団法人・日本規格協会発行の、高精細カラーデジタル標準画像データ「N5・自転車」（1995年12月発行）を用いた。また比較としてキヤノン社製インクジェットプリンターBJF870を用い、純正紙（PR-101）上に同じ画像を出力し、インクジェット画像108を得た。

【0173】得られたプリントのテーブルクロスの部分、背後のカラーチャートの部分、および果物・野菜部分を目視にて判定し、以下の基準で粒状性を評価した。

【0174】（a）いずれの部分でも粒状性が判別できない

$$\text{式1: } \Delta E = \left((L^*A - L^*B)^2 + (a^*A - a^*B)^2 + (b^*A - b^*B)^2 \right)^{1/2} \\ - \left((L^*WA - L^*WB)^2 + (a^*WA - a^*WB)^2 + (b^*WA - b^*WB)^2 \right)^{1/2}$$

ここで L^*B 、 a^*B 、 b^*B はそれぞれ加熱および加圧前の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表し、 L^*A 、 a^*A 、 b^*A はそれぞれ加熱および加圧後の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表す。

【0177】また、 L^*WB 、 a^*WB 、 b^*WB は未印字部分（白地部分）における、それぞれ加熱および加圧前の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表し、 L^*WA 、 a^*WA 、 b^*WA は未印字部分（白地部分）における、それぞれ加熱および加圧後の L^* 値、 a^* 値、 b^* 値を表す。

【0178】なおここで用いたカラーチャートは黄、マゼンタ、シアン各色については、黄、マゼンタ、シアン各色インクを100%出力したパッチ、青、緑、赤各色については、それぞれマゼンタとシアンの1:1混合色、黄とシアンの1:1混合色、黄とマゼンタの1:1混合色を100%出力したパッチを組み合わせたものである。

*

【0176】

※【0179】さらにインクジェット画像101~109をキセノンフェードメーター（70, 000lux、23℃、60%RH）中で一ヶ月間光暴露させ、背後のカラーチャート部分の各色の残存率から画像保存性を評価した。ここで残存率は以下の式により与えられる：残存率（%）=（光暴露後の残存濃度／光暴露前の初期濃度）×100光暴露前後の反射濃度から求めた。評価基準は以下の通りである。

【0180】

○：いずれの色においても残存率が70%以上

△：カラーチャートの1/3~2/3の色において残存率が70%以上

×：残存率70%以上の色がカラチャート全体の1/3未満。

【0181】

※

【表1】

インクジェット画像	記録媒体	加熱加圧処理	インクセット	粒状性	画像保存性	ΔE	備考
101	1	有り	六色	(a)	○	37.8	本発明
102	2	有り	六色	(d)	○	3.8	比較
103	3	有り	六色	(d)	○	5.2	比較
104	4	有り	六色	(a)	○	29.4	本発明
105	5	有り	六色	(b)	○	26.7	本発明
106	1	有り	四色	(c)	○	21.5	本発明
107	5	有り	四色	(c)	○	17.8	本発明
108	PR-101	なし	六色 (純正インク)	(a)	×	-*1	比較
109	1	なし	六色	(d)	○	-*1	比較

*1 加熱および加圧処理を行わないため、 ΔE は評価できず

【0182】表1において、本発明の試料は優れた粒状性及び画像保存性を示していることが分かる。一方、比較試料102、103においては粒状性に劣っている。また、比較試料108は粒状性は優れたものの、画像保存性が著しく劣っており、比較試料109は加圧、加熱処理していないので、画像保存性は優れたものの、粒

*（b）カラーチャートの部分および果物・野菜部分で粒状性が目立つ

（c）カラーチャートの部分、および果物・野菜部分で粒状性がはっきり認識できる（ざらついて見える）

（d）すべての部分で粒状性がはっきり認識できる（ざらついて見える）。

【0175】また、同時に別途作成したカラーチャートをそれぞれの記録媒体上に出力し、加熱および加圧処理前後の黄、マゼンタ、シアン、青、緑、赤各色のCIE Labの L^* 、 a^* 、 b^* の値を測定し、以下の式1に従い ΔE の総計を求めた。結果を表1に示す。また比較として、インクジェット画像101について、加熱および加圧処理を行う前の粒状性も評価した（インクジェット画像109として表1に記載する）。

【0176】

※【0179】さらにインクジェット画像101~109をキセノンフェードメーター（70, 000lux、23℃、60%RH）中で一ヶ月間光暴露させ、背後のカラーチャート部分の各色の残存率から画像保存性を評価した。ここで残存率は以下の式により与えられる：残存率（%）=（光暴露後の残存濃度／光暴露前の初期濃度）×100光暴露前後の反射濃度から求めた。評価基準は以下の通りである。

【0180】

○：いずれの色においても残存率が70%以上

△：カラーチャートの1/3~2/3の色において残存率が70%以上

×：残存率70%以上の色がカラチャート全体の1/3未満。

【0181】

※

【表1】

状性が著しく劣っていることが分かる。

【0183】

【発明の効果】実施例で実証した如く、本発明による画像記録媒体およびインクジェット画像形成方法は画質及び画像保存性、且つ、特に粒状性に優れた効果を有する。

(16)

29

30

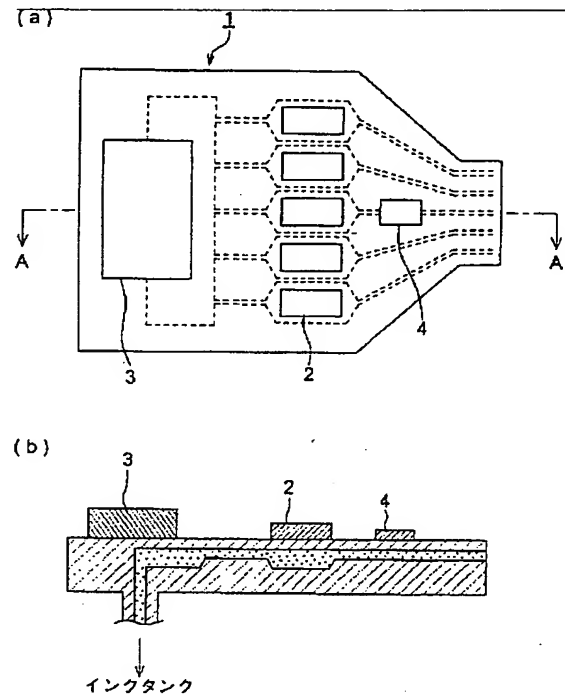
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用されるピエゾ方式インクジェット試験機のヘッドの一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 ヘッド
- 2 ピエゾ素子
- 3 ドライバIC
- 4 サーミスタ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大屋 秀信
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 木田 修二
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 2C056 EA11 ED07 FC06 HA45 HA46
2H086 BA05 BA14 BA15 BA16 BA33
BA53 BA55